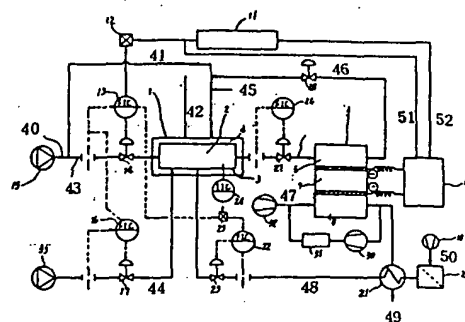


**(54) REFORMATION OF FUEL FOR FUEL CELL**

(11) 1-186570 (A) (43) 26.7.1989 (19) JP  
 (21) Appl. No. 63-4037 (22) 12.1.1988  
 (71) KAWASAKI HEAVY IND LTD (72) YUKIO KUBO(2)  
 (51) Int. Cl. H01M8/06, H01M8/04

**PURPOSE:** To improve the load following property by adding oxygen or air into the reformation raw material gas at the inlet of a reforming catalyst layer, heating from the inside of the reforming catalyst layer by the partial oxidation of raw material hydrocarbon, and heating from the outside of the reforming catalyst.

**CONSTITUTION:** When a load is increased, the partial oxidation heating reaction is performed in a reforming catalyst layer 2 or on the surface of a catalyst itself in addition to the conventional outside heating, the generated heat quantity is directly used for the reforming heat absorbing reaction to obtain quick load change responsiveness. The partial oxidizing  $O_2$  is fed by an air compressor 18 and converted into the  $O_2$ -rich gas by an  $O_2$  enriching device 20, or no  $O_2$  enriching device is provided, and the air is heated as it is by a heat exchanger 21, then the preset quantity is fed to the reforming catalyst layer 2 via a flow indicator and regulator 22 and its control valve 23. The reformed gas generated by the reformer is fed to an  $H_2$  electrode 6 via a flow indicator and regulator 26 and a control valve 27 by the quantity required for a fuel cell.



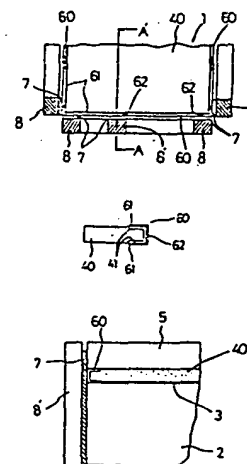
51: fuel reformer, 3: reaction tube, 4: burner, 6:  $H_2$  electrode, 7: electrolyte, 10: DC/AC inverter, 11: output load setter, 15: booster pump, 33: steam generator, 40: raw material natural gas, 41: combustion improving natural gas, 42: combustion heating gas, 43: reformation raw material natural gas, 44: steam, 45: combustion air, 46: off gas, 47: air, 48: partial oxidizing oxygen (air), 49: exhaust gas, 50: air, 51: inverter load setting, 52: load

**(54) FUEL CELL**

(11) 1-186571 (A) (43) 26.7.1989 (19) JP  
 (21) Appl. No. 63-4331 (22) 12.1.1988  
 (71) SANYO ELECTRIC CO LTD(1) (72) HIDEO HAGINO(3)  
 (51) Int. Cl. H01M8/24

**PURPOSE:** To simplify the fitting of a packing and prevent the occurrence of the gas leak and cross leak and defective insulation by coupling the frame-shaped fluororubber packing with a U-shaped cross section and projections at the tips from the front and rear step sections of an insulating plate to the end face.

**CONSTITUTION:** A rubber packing 60 made of fluororubber is press-molded in advance, projections 61 are provided at the tips of the U-shaped cross section respectively, and ribs 62 connecting the front and rear projections 61 at the preset positions are provided. This packing 60 is coupled from the front and rear step sections 41 and 41 of an insulating plate 40 over the end face. The frame-shaped front and rear projections 61 are compressed by an end plate 5 and a cell laminated body 2 end face respectively to constitute individual seal sections. When the same periphery of a stack is divided into flow faces of the fuel gas and an oxidizer, in particular, the intermediate partition body 8' of a frame 8 reinforces the sealing property of a gasket 7 with the ribs 62, and the cross leak between gases is prevented.

**(54) SEALED TYPE LEAD-ACID BATTERY**

(11) 1-186572 (A) (43) 26.7.1989 (19) JP  
 (21) Appl. No. 63-4206 (22) 12.1.1988  
 (71) MATSUSHITA ELECTRIC IND CO LTD (72) HIROYUKI JINBO(3)  
 (51) Int. Cl. H01M10/06, H01M4/14, H01M4/62, H01M10/08

**PURPOSE:** To prevent the reduction of the electrolyte quantity after a charge with a constant-current type quick charger and improve the capacity recovery property after it is left intact over a long period by adding nickel ions into the electrolyte and adding fine powder with a liquid absorbing capability into a negative electrode active material.

**CONSTITUTION:** Nickel ions are added into an electrolyte, the addition of nickel ions is set to the range of 0.002mol~0.05mol. Anhydrous silica powder with a liquid absorbing capability is added into a negative electrode active material. To add nickel ions, the method to add nickel sulfate into the electrolyte is used, for example. To add anhydrous silica fine powder to a negative electrode plate, the method to add it at the time of paste kneading is used.

## ⑫ 公開特許公報(A) 平1-186570

⑤Int.Cl.<sup>4</sup>H 01 M 8/06  
8/04

識別記号

庁内整理番号

R-7623-5H  
T-7623-5H

⑬公開 平成1年(1989)7月26日

審査請求 未請求 請求項の数 7 (全7頁)

⑭発明の名称 燃料電池用燃料改質方法

⑮特 願 昭63-4037

⑯出 願 昭63(1988)1月12日

⑰発明者 久保 幸雄 兵庫県明石市川崎町1番1号 川崎重工業株式会社技術研究所内

⑱発明者 高谷 芳明 兵庫県明石市川崎町1番1号 川崎重工業株式会社技術研究所内

⑲発明者 中西 誠一 兵庫県神戸市中央区東川崎町3丁目1番1号 川崎重工業株式会社神戸工場内

⑳出願人 川崎重工業株式会社 兵庫県神戸市中央区東川崎町3丁目1番1号

㉑代理人 弁理士 塩出 真一

## 明 細 書

## 1. 発明の名称

燃料電池用燃料改質方法

## 2. 特許請求の範囲

1 炭化水素を主成分とする改質原料ガスを、改質触媒を収納した燃料改質装置の反応管に供給するとともに、反応管外部から改質触媒層を加熱し水蒸気改質して、水素リッチな燃料電池用改質ガスを製造する燃料改質方法において、

改質触媒層入口の改質原料ガス中に酸素または空気を添加し、原料炭化水素の部分酸化により改質触媒層内部から加熱するとともに、改質触媒層外部から加熱することにより、改質反応に必要な熱を供給することを特徴とする燃料電池用燃料改質方法。

2 反応管外部から改質触媒層の加熱に供給する熱量を一定とし、部分酸化用に改質原料ガス中に添加する酸素量または空気量を制御することにより、改質触媒層の反応温度を最適に制御する請求項1記載の燃料電池用燃料改質方法。

3 燃料電池発電システムの発電負荷に応じて、反応管外部から改質触媒層の加熱に供給する熱量を比例制御するとともに、部分酸化用に改質原料ガス中に添加する酸素量または空気量を制御し、改質触媒層の反応温度を最適に制御する請求項1記載の燃料電池用燃料改質方法。

4 燃料改質装置の起動時に、改質触媒層入口の改質原料ガス中に部分酸化用の酸素または空気を添加し、改質触媒層内部で部分酸化発熱反応を起こさせ、この反応熱と、反応管外部から改質触媒層への伝熱とを併用し、燃料改質装置の起動昇温時間を短縮する請求項1記載の燃料電池用燃料改質方法。

5 燃料電池発電システムの発電負荷急増時に、改質原料および吸熱量の増加に伴う改質触媒層の反応温度の降下を防ぎ、温度を一定に維持するため、反応管外部からの加熱量の制御以外に、改質原料ガス中に部分酸化用の酸素または空気を添加し、原料炭化水素の部分酸化発熱により、改質触媒層を直接加熱し、改質触媒層の反応温

度を最適条件に維持する請求項1記載の燃料電池用燃料改質方法。

6 燃料電池発電システムの発電負荷急減時に、改質原料および吸熱量の減少に伴う改質触媒層の反応温度の上昇を防ぎ、温度を一定に維持するため、反応管外部からの加熱量の制御以外に、改質原料ガス中に添加する部分酸化用の酸素または空気を減じ、原料炭化水素の部分酸化発熱量を減じることにより、改質触媒層の反応温度を最適条件に維持する請求項1記載の燃料電池用燃料改質方法。

7 燃料電池発電システム停止時に、改質触媒層入口の改質原料ガス中に添加する部分酸化用の酸素または空気の供給を停止し、改質触媒層の直接加熱を停止して、停止時間を短縮する請求項1記載の燃料電池用燃料改質方法。

### 3. 発明の詳細な説明

#### (産業上の利用分野)

本発明は、天然ガスなどの炭化水素を主成分とする改質原料を燃料改質装置（リフォーマー）に

テム開発の重要課題の一つとなっている。

本発明は上記の点に鑑みなされたもので、部分酸化反応と水蒸気改質反応を行い、燃料電池の負荷増減および起動・停止時に部分酸化用に加える酸素量または空気量を制御することにより、従来の水蒸気改質反応のみのリフォーマーでは限界のあった負荷追従性を著しく向上させることができる燃料電池用燃料改質方法の提供を目的とするものである。

#### (問題点を解決するための手段および作用)

本発明の燃料電池用燃料改質方法は、炭化水素を主成分とする改質原料ガスを、改質触媒を収納した燃料改質装置の反応管に供給するとともに、反応管外部から改質触媒層を加熱し水蒸気改質して、水素リッチな燃料電池用改質ガスを製造する燃料改質方法において、

改質触媒層入口の改質原料ガス中に酸素または空気を添加し、原料炭化水素の部分酸化により改質触媒層内部から加熱するとともに、改質触媒層外部から加熱することにより、改質反応に必要な

供給し水蒸気改質して、水素リッチな燃料電池用改質ガスを製造する燃料改質方法において、負荷追従性を著しく向上させることができる燃料電池用燃料改質方法に関するものである。

#### (従来の技術)

従来、燃料電池発電システムの起動方法として特開昭62-184774号公報に記載されたものが、また燃料電池発電プラントの燃料システム制御装置として特開昭62-186472号公報に記載されたものが知られている。

これら従来の燃料電池発電システムでは、リフォーマーと燃料電池本体との間に、改質ガスのバッファタンクを設置し、負荷変化時にリフォーマー発生ガス量と燃料電池本体で消費する量の偏差を補正し、補助燃料の燃焼量（外部加熱量）をコントロールしながら、反応温度の調整を行っている。

#### (発明が解決しようとする問題点)

このため、燃料電池本体に比べて、リフォーマーの負荷追従性が悪く、これが燃料電池発電シス

熱を供給することからなっている。

本発明の方法においては、つぎのような制御方法が適宜採用される。

- (1) 反応管外部から改質触媒層の加熱に供給する熱量を一定とし、部分酸化用に改質原料ガス中に添加する酸素量または空気量を制御することにより、改質触媒層の反応温度を最適に制御する。
- (2) 燃料電池発電システムの発電負荷に応じて、反応管外部から改質触媒層の加熱に供給する熱量を比例制御するとともに、部分酸化用に改質原料ガス中に添加する酸素量または空気量を制御し、改質触媒層の反応温度を最適に制御する。
- (3) 燃料改質装置の起動時に、改質触媒層入口の改質原料ガス中に部分酸化用の酸素または空気を添加し、改質触媒層内部で部分酸化発熱反応を起こさせ、この反応熱と、反応管外部から改質触媒層への伝熱とを併用し、燃料改質装置の起動昇温時間を短縮する。
- (4) 燃料電池発電システムの発電負荷急増時に、

改質原料および吸熱量の増加に伴う改質触媒層の反応温度の降下を防ぎ、温度を一定に維持するため、反応管外部からの加熱量の制御以外に、改質原料ガス中に部分酸化用の酸素または空気を添加し、原料炭化水素の部分酸化発熱により、改質触媒層を直接加熱し、改質触媒層の反応温度を最適条件に維持する。

(5) 燃料電池発電システムの発電負荷急減時に、改質原料および吸熱量の減少に伴う改質触媒層の反応温度の上昇を防ぎ、温度を一定に維持するため、反応管外部からの加熱量の制御以外に、改質原料ガス中に添加する部分酸化用の酸素または空気を減じ、原料炭化水素の部分酸化発熱量を減じることにより、改質触媒層の反応温度を最適条件に維持する。

(6) 燃料電池発電システム停止時に、改質触媒層入口の改質原料ガス中に添加する部分酸化用の酸素または空気の供給を停止し、改質触媒層の直接加熱を停止して、停止時間を短縮する。

#### (実施例)

調整器13に信号を伝達し、この調整器13はそのコントロール弁14にて、所定流量に調節する。なお原料天然ガスは、リフォーマー反応条件圧力まで、ブースターポンプ15などで昇圧されて供給される。

原料天然ガスとスチームとは特定の比で混合され、これがリフォーミング反応の原料ガスとなり、このスチーム/カーボン比(S/C)を所定値とするために、天然ガス変化に応じて流量指示・調整器16は流量指示・調整器13から発する信号により、スチーム流量を制御する。この流量制御はコントロール弁17により行われる。

上記のようにしてリフォーミング原料の制御が行われる。しかしFC負荷増大に伴うリフォーミング反応による改質ガス発生量の増大のためには、この吸熱反応量の増大に見合う熱源の増大が必要である。なお天然ガスのリフォーミング主反応は、 $\text{CH}_4 + 2\text{H}_2\text{O} \rightarrow \text{CO}_2 + 4\text{H}_2$  (吸熱) である。

つまり、25%負荷でバランスしていた状態の系に、原料ガスを100%負荷の分量だけ入れると、吸

以下、本発明の実施例を図面に基づいて説明する。第1図は本発明の方法を実施する装置の一例を示している。第1図において、1は燃料改質装置(リフォーマー)で、改質触媒層2を有する反応管3、反応管を加熱する燃焼器4とからなっている。5はH<sub>2</sub>極6、電解液7、O<sub>2</sub>極8からなる燃料電池である。

第1図を用いて、燃料電池(Fuel Cell、以下、FCと略す)の負荷増大時(25%→100%)の動作について説明する。

FC出力の増加の要請が需要者から発せられると、DC/ACインバータ10(直流/交流変換器)から出力負荷設定器11に対し、負荷増大の信号が伝達される。

出力負荷設定器11では、この信号命令に従い、DC/ACインバータ10の負荷設定を変化させるとともに、リフォーミングガス原料である原料天然ガスの流量を増大させる。この天然ガス流量変化量は、予め設定された条件となるように出力演算器12により計算され、天然ガスの流量指示・調

熱量の増加により、改質触媒層2の温度が低下し、系のバランスがくずれてしまうことになる。

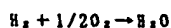
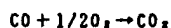
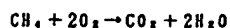
そこで従来技術では、この熱量を補うために、改質触媒層2を収納する反応管3の外部を加熱する燃焼器4(バーナー)の燃焼量を増加させるために、助熱用天然ガス流量を増加させ、反応温度を一定に維持するようなシステムが構成されている。

ところが、このような反応管3外部からの間接的な加熱では、負荷変化に対する応答速度は、燃焼ガスと改質触媒層2とが反応管3を介して熱移動(熱交換)を行うため、伝熱速度に律速されてしまい、あまり迅速な負荷変化が期待できない。

そこで本発明の方法では、上記のような従来の外部加熱に加え、以下に説明する部分酸化発熱反応を改質触媒層2内部または触媒自身の表面上で行わせ、その発熱量をダイレクトにリフォーミング吸熱反応に用い、迅速な負荷変化応答性を有するように構成するものである。

部分酸化反熱というのは、リフォーミング原料

に少量の $O_2$ (空気)を入れ、下記のような、一種の触媒酸化(燃焼)反応を併発させるものである。



この部分酸化用 $O_2$ は、空気コンプレッサー18により供給され、 $O_2$ 富化装置20により $O_2$ リッチガスとするか、または $O_2$ 富化装置を設けずにそのまま空気として熱交換器21により昇温した後、流量指示・調整器22およびそのコントロール弁23により、所定量をリフォーマーの改質触媒層2に供給する。

この供給量は、改質触媒層2に接続された温度指示・調整器24の出力信号、天然ガス原料ラインの流量指示・調整器13の出力信号を受けて、演算器25により適正な $O_2$ 流量または空気流量を供給するように、流量指示・調整器22に信号を入力する。

ここで、システムの制御は、温度指示・調整器24を一定に維持するという基本パターンのもと

で触媒酸化反応が起こり得る温度(400℃程度)まで、助燃用天然ガスまたは／およびFCオフガスの燃焼による加熱などの方法で昇温した後、原料天然ガスおよび部分酸化用 $O_2$ または空気を改質触媒層2に供給し、改質触媒層2内部からも熱を供給して昇温時間を短縮する。

上記の予熱昇温時には、改質触媒層2を温 $H_2$ またはその他の不活性ガスの循環により昇温することができる。30はターボコンプレッサー、31は空気予熱器、32は空気コンプレッサー、33は蒸気発生器である。

第3図は第1図に示す装置を用いて負荷増加時・起動時のみ部分酸化を行った場合の結果と、従来法による結果とを示している。第3図において、実線は本発明における場合を示し、破線は従来法における場合を示している。リフォーマー触媒反応温度が負荷変動時に安定に達する時間は、本発明の方法では従来法の1/10~1/20に短縮された。

また第4図は第1図に示す装置を用いて負荷変動追従パターンを測定した結果(実線で示す)と、

に第3図および第4図に示す比較例、実施例を示したが、反応温度を最適条件に変化させながら、FC負荷変化に対応するパターンも可能である。

このようにして、リフォーマーで発生する改質ガス( $H_2$ を主成分とし、 $CO$ 、 $CO_2$ 、未反応 $CH_4$ 、 $H_2O$ を含むガス)を流量指示・調整器26およびコントロール弁27により、FCの必要量だけFCの $H_2$ 極6に供給する。

$H_2$ 極6では、改質ガスのうち約70~80%が発電のための電気化学反応に利用されるが、残りのFCオフガス( $H_2$ 、 $CO$ 、 $CO_2$ 、 $H_2O$ を含むガス)は、リフォーマー加熱用燃料ガスとして、コントロール弁28を有するラインでリフォーマーの燃焼器4に戻され、空気が加えられて燃焼し、リフォーミング反応熱源として利用される。

第2図は、燃焼器4の燃料として、FCオフガスのみを用い、天然ガスは用いない場合を示している。

リフォーマーの冷起時時には、改質触媒層2の反応温度(温度指示・調整器24の指示温度)

従来法による結果(破線で示す)とを示している。この場合も、本発明の方法では、リフォーマー触媒反応温度が安定に達する時間が従来法の1/10~1/20に短縮された。

#### (発明の効果)

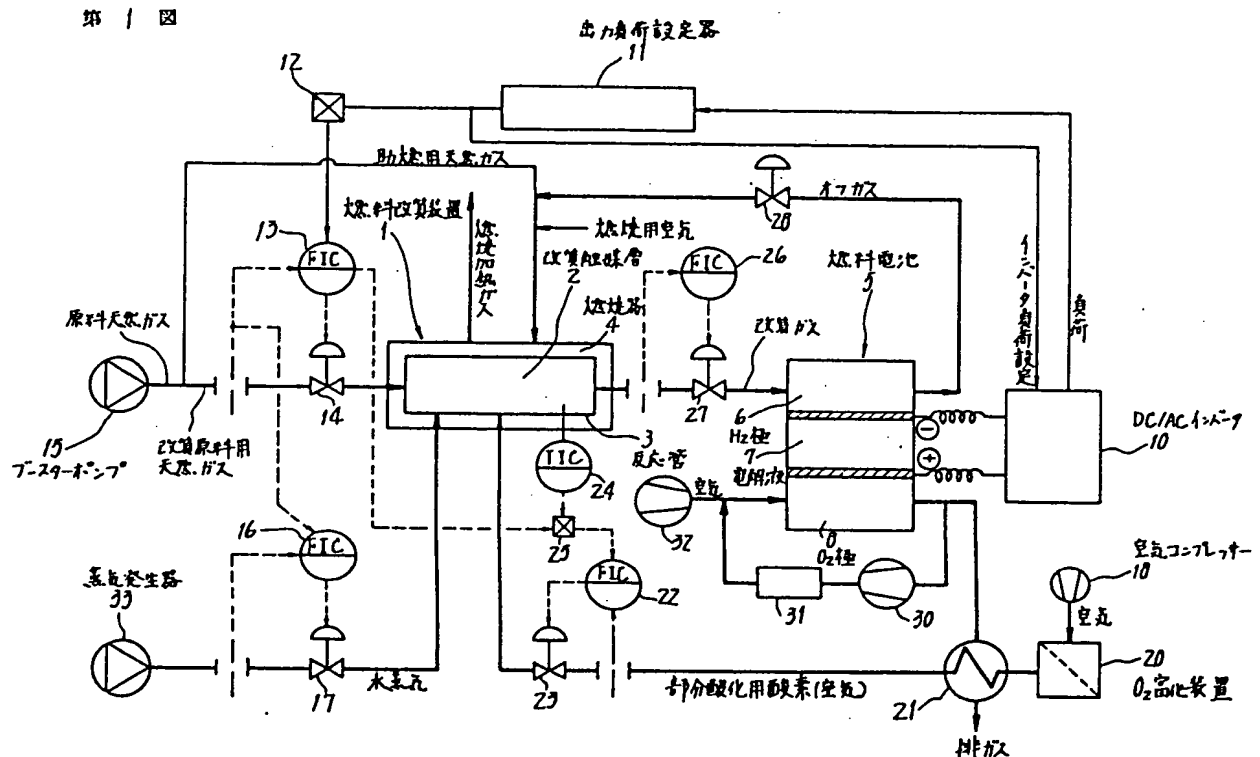
以上説明したように、本発明の方法は、従来のリフォーマーが改質触媒層外部の燃焼ガスからの伝熱のみで、反応熱を供給するのに対し、改質触媒層内部で原料炭化水素の部分酸化による熱を同一触媒層の水蒸気改質(吸熱)反応に利用するため、部分酸化用の酸素添加量または空気添加量を制御することにより、(1)負荷追従性が向上する、(2)パufferタンクが不用となりコンパクト化を図ることができる、(3)起動・停止時においても、部分酸化を併用した改質触媒層内部の熱供給により、起動・停止時間が大幅に短縮できる、などの効果を有している。

#### 4. 図面の簡単な説明

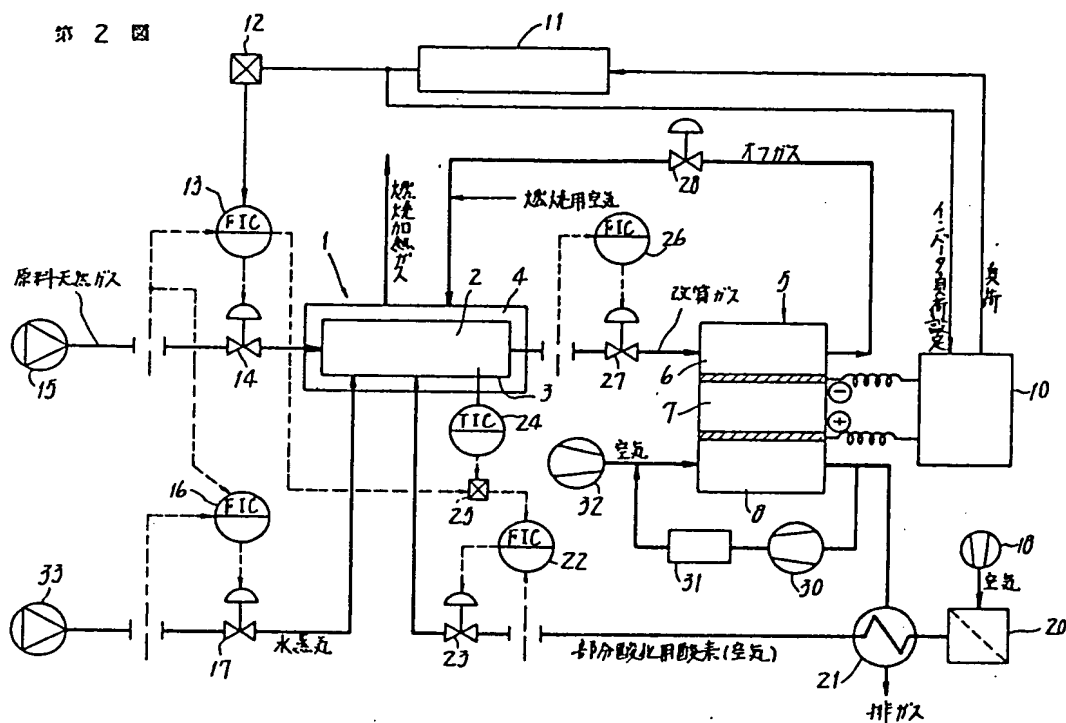
第1図は本発明の燃料電池用燃料改質方法を実施する装置の一例を示すフローシート、第2図は

本発明の方法を実施する装置の他の例を示すフローシート、第3図は第1図に示す装置を用いて負荷増加時・起動時のみ部分酸化を行った場合の結果と、従来法による結果とを示す説明図、第4図は第1図に示す装置を用いて負荷変化追従パターンを測定した結果と、従来法による結果とを示す説明図である。

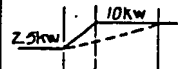

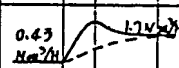
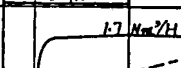
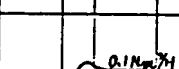
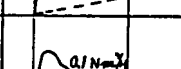
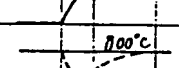
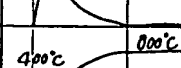
1…燃料改質装置（リフォーマー）、2…改質触媒層、3…反応管、4…燃焼器、5…燃料電池、6…H<sub>2</sub>極、7…電解液、8…O<sub>2</sub>極、10…DC/ACインバータ、11…出力負荷設定器、12…出力演算器、13、16、22、26…流量指示・調整器、14、17、23、27、28…コントロール弁、15…ブースターポンプ、18、32…空気コンプレッサー、20…O<sub>2</sub>富化装置、21…熱交換器、24…温度指示・調節器、25…演算器、30…ターボコンプレッサー、31…空気予熱器、33…蒸気発生器



第 2 圖



第 3 圖

負荷変化	25 - 100%	冷起動
電池出力 (電圧 × 電流)		
天然ガス流量		
部分酸化用 O <sub>2</sub> 流量		
リフォーマー触媒反応温度		
備考	<p>原料天然ガス流量増加 による吸熱量増大への 対応・補正のため O<sub>2</sub> 部分酸化により 熱供給</p>	<p>N<sub>2</sub> 反循環による昇温 触媒層へ原料ガス 供給開始 発生ガス性状 安定後燃料ガス 本体へガス供給</p> <p>リフォーマー反応開始に よる吸熱分温度低下</p>

第 4 図

